

Stoffes, abgesehen von seiner eigenen individuellen Natur; bei den Lösungen zweiter Art tritt das Lösungsmittel in Reaction mit den Molekülen des gelösten Stoffes.

Indem wir diese Versuche fortzusetzen beabsichtigen, bitten wir die Fachgenossen, uns dieses Gebiet für einige Zeit überlassen zu wollen.

Prag, Mai 1893. Chem. Laboratorium der böhm. Universität.

267. W. Luzi: Berichtigungen zu einer Abhandlung von
Henri Moissan.

(Eingeg. am 8. Juni; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Unter der Ueberschrift »Sur la préparation d'une variété de graphite foisonnant« hat Moissan in den Comptes rendus ds. Js., 12, 608 eine Abhandlung veröffentlicht, zu welcher ich einige Berichtigungen geben muss.

Die Publication beginnt mit Sätzen, welche besagen, es hätten Schafhärtl, Marchand und Brodie schon gewusst, dass nur gewisse aber nicht alle natürlichen Graphite sich beim Glühen nach dem Kochen mit Schwefelsäure oder einem Gemische von Schwefelsäure und chlorsaurem Kalium aufblähen. Diese Angabe Moissan's ist jedoch falsch, aus der einschlägigen, unten verzeichneten Literatur¹⁾ ist zu ersehen, dass es niemand bekannt war, dass es nur gewisse Graphite seien, die die Reaction geben; es war gänzlich unbekannt, dass auch solche existiren, bei welchen jene Aufblähungserscheinung nicht eintritt (nämlich die von mir Graphitite genannten Vorkommnisse).

Ich habe das, was den älteren Chemikern bezüglich der Graphit-reactionen bekannt war, übrigens schon einmal zusammengestellt²⁾.

¹⁾ C. Schafhärtl, Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Sili-
cium, Eisen und andern Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von
Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden. Journ. f. prakt. Chemie 21
(1840), 153.

Schafhärtl, Ueber weisses und graues Roheisen, Graphit-Bildung u. s. w.
Journ. f. prakt. Chemie 76 (1859), 257 resp. 300.

R. F. Marchand, Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf die
Holzkohle. Journ. f. prakt. Chem. 35 (1845), 230.

B. C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite. Phil. Trans. 149
(1859), 249.

F. Gottschalk, Beiträge zur Kenntniss der Graphitsäure. Journ. f.
prakt. Chem. 95, 321.

²⁾ Zeitschrift für Naturwissenschaften 64 (1891), 224 resp. 237.

Ferner sagt Moissan, dass der Graphit des Gusseisens und derjenige des elektrischen Flammenbogens die Erscheinung des Aufblähens nach dem Behandeln mit Salpetersäure nicht zeigten. Weiter giebt genannter Forscher aber an, dass er gefunden habe, es sei möglich, ein Gemisch von Graphit und Graphitit durch Ausscheidung aus Eisen willkürlich herzustellen, wenn man geschmolzenes Gusseisen schnell in Wasser abkühle.

Hierzu möchte ich zunächst bemerken, dass auch im Gusseisen der Industrie Graphit vorkommt. Ich habe Graphit, den ich aus kleinen Höhlungen von Gusseisenbarren entnommen hatte, untersucht und gefunden, dass er die Salpetersäurereaction giebt.

Derselbe bildete bis mehrere mm (im Durchmesser) grosse, hell graphitgraue, stark glänzende Blätter, deren Umgrenzung unregelmässig war.

Beim Glühen mit concentrirter Salpetersäure fand ein — allerdings nur geringes — Aufblähen statt, die entstehenden Gebilde waren aber nicht langgestreckt wurmförmig, sondern mehr rundlich. Der Graphit zeigt in diesem Zustande die dem aufgeblähten Graphit eigene Plasticität und Leichtigkeit, er schwimmt auf Wasser (was die ursprünglichen Graphitpartikelchen nicht thun). Ich habe die Structur des aufgeblähten Gusseisengraphites unter dem Mikroskope untersucht; dabei stellte sich heraus, dass der Bau der entstandenen Gebilde ein etwas anderer war, als die Structur der aus den natürlichen Graphiten entstehenden Würmer.

Das Product dieses Gusseisengraphites bestand aus eigenthümlichen, im Zickzack verlaufenden, aufgeblähten Wülsten, welche an einer gemeinschaftlichen Achse feder- oder fächerförmig angeordnet waren. (Bezüglich der oft schon deutlichst makroskopisch ausgebildeten Structur des aufgeblähten Productes aus natürlichem Graphit hingegen verweise ich auf die Abbildungen derartiger grosser Gebilde in meiner citirten Abhandlung in der Zeitschrift für Naturwissenschaften S. 245.) Ich füge aber gleich hinzu, dass dieser Abweichung Bedeutung wohl nicht beizumessen ist, d. h. dass sie wohl nicht auf Verschiedenheit der Substanz einerseits des natürlichen, andererseits des Gusseisen-Graphites an sich zurückzuführen ist, sondern vielmehr irgendeudwie auf die Thatsache, dass den Blättchen des letzteren in eigenthümlicher, ganz besonders inniger Weise verschiedene Stoffe, vor allem Eisen, sodann Silicium etc. eingelagert sind. Uebrigens ist noch zu bemerken, dass der Hochofengraphit, den seinerzeit Schafhäutl untersuchte und der mit concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel gekocht, beim tropfenweisen Zugeben von concentrirter Salpetersäure kugelförmig oder eckig aufschwoll, ebenfalls Graphit gewesen ist (Graphitit giebt diese Reaction nicht). Da nun Moissan angiebt, dass das Product aus gewöhnlichem Gusseisen die Salpeter-

säurereaction nicht giebt, so zeigt sich, dass im Gusseisen beides, Graphit sowohl wie Graphit, auftreten kann. Von ganz besonderem Interesse ist es aber auch, dass man, wie der angegebene Versuch Moissan's lehrt, willkürlich aus Eisen, also aus ein und demselben Lösungsmittel, beide Kohlenstoffmodificationen abzuscheiden vermag.

Dass das im elektrischen Flammenbogen aus den Kohlestiften (bei der Verflüchtigung des Kohlenstoffes) entstehende Product die Salpetersäurereaction nicht giebt, also nicht zu dem Graphit, sondern zu dem Graphit zu rechnen ist, habe ich schon vor längerer Zeit festgestellt¹⁾.

268. Alfred Einhorn und A. W. Gilbody: Ueber die Einwirkung von Chloral auf Messeler Pyridinbasen.

[Mittheilung aus dem Lab. der königl. Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 10. Juni.)

Seitdem das Condensationsproduct von Chloral und α -Picolin²⁾, welches sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, aufgefunden worden ist, schien es erwünscht, die Chloralreaction auch auf andere Pyridinbasen zu übertragen. Ein diesbezüglicher, allerdings erfolglos ausgefallener Versuch ist bereits von P. Schwarz³⁾ beschrieben worden, welcher vom β -Picolin constatirte, dass es sich mit Chloral nicht condensirt.

Da uns keine gereinigten Pyridinbasen zur Verfügung standen, haben wir die Gemenge der rohen Pyridine, wie sie sich in der Technik ergeben, direkt mit Chloral behandelt in der Erwartung, dass es möglich wäre, alle condensationsfähigen Basen dem Gewirr der Rohpyridine zu entziehen. Gelang es nun, die Natur der auf diese Weise erhaltenen Condensationsproducte aufzuklären, so war damit zugleich ein kleiner Beitrag zur Chemie der betreffenden Rohpyridine gegeben. Die rohen Pyridinbasen des Knochenöls und des Steinkohlentheers sind schon häufig untersucht worden und daraus eine ganze Reihe Basen in reinem Zustand isolirt worden.

Schon seit einiger Zeit werden aber auch aus den Destillationsproducten der in Messel bei Darmstadt vorkommenden bituminösen Schiefer rohe Pyridinbasen abgeschieden, über welche unseres Wissens noch keine Publication vorliegt. Herr Dr. A. Spiegel hat die

¹⁾ Zeitschrift f. Naturwissenschaften 64 (1891), 247, 248, 257, 260. — Diese Berichte 24 (1891), 4087, 4093.

²⁾ Ann. d. Chem. 265, 208. ³⁾ Diese Berichte 24, 1676.